

Procedure for treating the surface of objects

Patent number: FR2616088
Publication date: 1988-12-09
Inventor: DESSAUX ODILE; MUTEL BRIGITTE; SZARZYNSKI STEPHAN
Applicant: RIFA SA (FR)
Classification:
- **international:** B05D3/06; B05D7/00; H05H1/00
- **european:** B29C59/14
Application number: FR19870007733 19870603
Priority number(s): FR19870007733 19870603

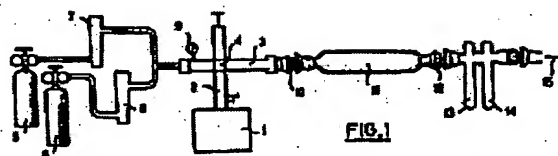
Also published as:



EP0296002 (A2)
EP0296002 (A3)
EP0296002 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for FR2616088
Abstract of corresponding document: EP0296002
The procedure enables the surface of objects made of plastic to be treated so as to render it adherent with respect to a polymeric coating. The said objects are placed in an enclosure (11) in which a nitrogen plasma containing essentially nitrogen atoms and nitrogen molecules excited and substantially deprived of free ions and electrons is formed by microwave discharge. Application to plasma treatment of surfaces.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 616 088
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 87 07733

51 Int Cl^a : B 05 D 3/06, 7/00; H 05 H 1/00.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 3 juin 1987.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 9 décembre 1988.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : RIFA S.A., Société Anonyme. — FR.

72 Inventeur(s) : Odile Dessaux ; Brigitte Mutel ; Stephan
Szarynski.

73 Titulaire(s) :

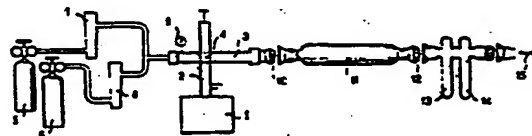
74 Mandataire(s) : Cabinet André Bouju.

54 Procédé et installation pour traiter la surface d'objets.

57 Le procédé permet de traiter la surface d'objets en
matière plastique afin de rendre celle-ci adhérente vis-à-vis
d'un revêtement en polymère.

On place lesdits objets dans une enceinte 11 dans laquelle
on forme par décharge microonde un plasma d'azote conte-
nant essentiellement des atomes d'azote et des molécules
d'azote excités et sensiblement dépourvu d'ions et d'électrons
libres.

Application aux traitements de surface par plasma.



La présente invention concerne un procédé pour traiter la surface d'objets afin de rendre celle-ci adhérente vis-à-vis d'un revêtement.

L'invention vise également l'installation pour la
5 mise en oeuvre de ce procédé.

L'application d'un revêtement en polymère tel qu'une résine époxy sur la surface d'un objet en matière plastique telle que du polypropylène chargé ou non pose de nombreux problèmes techniques.

10 Actuellement, pour rendre adhérente vis-à-vis d'un revêtement la surface des objets en matière plastique, celle-ci est soumise à un traitement chimique, tel qu'une attaque au moyen d'acide chromique. Ce traitement chimique doit être suivi par un lavage. Ce traitement chimique présente
15 l'inconvénient d'être long et est de ce fait peu adapté à une production industrielle en grande série.

Il a déjà été envisagé de traiter les objets au moyen de plasma.

Ainsi, on connaît un appareil permettant d'obtenir
20 par décharge haute fréquence (13,6 MHz) dans de l'oxygène plus ou moins dopé, un plasma riche en électrons et en ions. Ce plasma peut être utilisé pour le traitement des surfaces. Toutefois, le réacteur dans lequel est formé ce plasma présente un rapport volume de plasma sur énergie
25 électromagnétique faible. Cet appareil présente en outre l'inconvénient de fournir des rendements énergétiques de traitement médiocre.

On connaît d'autre part un appareil réalisé par la société japonaise TOSHIBA permettant d'obtenir par décharge
30 microonde (très haute fréquence) dans un mélange d'oxygène et d'azote un plasma contenant de l'oxygène O(³P) et du NO, sans aucun électron et ion. Cet appareil présente les mêmes inconvénients que celui décrit plus haut utilisant de l'oxygène.

35 Le but de la présente invention est de remédier aux

inconvenients des réalisations connues en créant un procédé de traitement de la surface d'objets qui permette de traiter celle-ci efficacement et avec un haut rendement énergétique, les durées de traitement étant nettement plus courtes que
5 celles des traitements actuellement mis en oeuvre.

Suivant l'invention, le procédé pour traiter la surface d'objets afin de rendre celle-ci adhérente vis-à-vis d'un revêtement, est caractérisé en ce qu'on place lesdits objets dans une enceinte dans laquelle on forme par décharge
10 microonde un plasma d'azote contenant essentiellement des atomes d'azote et des molécules d'azote excitées et sensiblement dépourvu d'ions et d'électrons libres.

Pour former le plasma d'azote, on introduit de l'azote dans un tube à décharge qui traverse un coupleur
15 relié à un générateur d'onde centimétrique ou décimétrique, l'enceinte de traitement proprement dite étant reliée au tube à décharge et située en aval de celui-ci relativement au sens de la circulation de l'azote, le volume de cette enceinte étant nettement plus grand que celui du tube à décharge de
20 façon que le gaz puisse se détendre dans ladite enceinte.

Le plasma d'azote dit "froid" est ainsi obtenu en régime dynamique en dehors de la zone de décharge microonde.

Du fait de la cinétique particulière de la recombinaison des atomes d'azote, le volume du plasma est
25 très fortement étendu (après détente du gaz de la zone de décharge vers l'enceinte de traitement).

On obtient ainsi un rapport volume de plasma sur énergie électromagnétique compatible avec une production industrielle.

30 De plus, les durées de traitement sont très courtes (quelques minutes), ce qui rend le procédé parfaitement adapté à une production en grande série.

La nature de la surface obtenue après traitement dans le plasma réalisé au moyen du procédé conforme à
35 l'invention, n'a pas encore été déterminée. Néanmoins, les essais ont permis de constater que le procédé selon

l'invention permettait d'obtenir une adhérence vis-à-vis d'un revêtement en polymère nettement améliorée par rapport aux traitements chimiques connus.

5 L'azote utilisé dans le procédé selon l'invention peut être sensiblement pur.

De préférence cependant, l'azote utilisé est dopé par une proportion inférieure ou égale à 4% en moles de CF_4 et/ou de NF_3 .

10 Les essais ont permis de constater qu'avec un tel dopage, non seulement l'adhérence d'un revêtement en polymère est améliorée, mais les temps de traitement sont encore raccourcis.

15 L'étude de la surface traitée ainsi obtenue a permis de mettre en évidence des liaisons C-F susceptibles de former des ponts d'hydrogène avec le revêtement et qui pourraient expliquer la forte adhérence obtenue.

20 Selon un autre aspect de l'invention, l'installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comprend un tube à décharge qui traverse un coupleur relié à un générateur d'onde centimétrique ou décimétrique, ce tube étant relié d'un côté à une source d'azote et de l'autre côté à une enceinte destinée à contenir le ou les objets à traiter, cette enceinte étant reliée à une pompe à vide.

25 D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après.

Aux dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs :

30 - la figure 1 est une vue schématique de l'installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention,

- la figure 2 est une vue schématique d'une enceinte de traitement ayant un plus grand volume que celle de l'installation représentée sur la figure 1.

35 Dans la réalisation représentée sur la figure 1, l'installation selon l'invention comprend un générateur

microonde 1 de fréquence égale à 2 450 MHz et de puissance réglable entre 0 et 1,5 KW. Ce générateur 1 est relié à un coupleur 2 (cavité résonnante) qui traverse un tube de quartz 3 de diamètre intérieur égal à 15 mm de façon à créer à l'intersection entre ce tube 3 et le coupleur 2 une zone de décharge 4.

Le coupleur 2 a été décrit en détail dans l'article de G. MOREAU, O. DESSAUX et P. GOUDMAND intitulé "Cavité microonde pour plasmas à pression atmosphérique" dans J. Phys. E. Sci. Instrum. Vol 16 1983 pages 1160-1161.

Le tube 3 est relié d'un côté à une bouteille 5 d'azote comprimé de qualité R (AIR LIQUIDE) contenant des traces d'oxygène et à une bouteille 6 contenant de l'azote ainsi que 5% de CF_4 ou de NF_3 . Entre les bouteilles 5 et 6 et le tube 3 sont disposés des régulateurs de débit 7, 8 permettant de régler le débit du gaz entre 0 et 30 l/min.

Au tube 3 est également reliée une jauge de Pirani 9 permettant de mesurer la pression à l'intérieur de ce tube.

L'autre côté du tube 3 est relié par un raccord sphérique en verre 10 à un tube cylindrique 11 en verre Pyrex qui constitue l'enceinte de traitement destinée à contenir les objets à traiter.

Ce tube cylindrique 11 présente un volume égal à 2 litres. Ce volume est nettement plus grand que celui du tube à décharge 3 de façon que le gaz puisse se détendre dans l'enceinte de traitement.

Le tube cylindrique 11 est relié d'autre part par un raccord sphérique en verre 12 à un piège 13 renfermant une éponge de cuivre et un piège 14 à azote liquide reliés à une pompe à vide 15 ayant un débit de 35 m^3/h à la pression atmosphérique.

L'installation que l'on vient de décrire a été utilisée pour traiter des boîtiers en polypropylène chargé placés à l'intérieur du tube 11.

Lors de cette expérience, la pression régnant à l'intérieur de l'installation était égale à 20 torr (0,026

bar) et la puissance microonde transmise au plasma était égale à 80 watts.

5 Le plasma formé dans le tube 11 renfermait des atomes d'azote libres (environ 5%) à l'état fondamental $N(^4S)$, des molécules d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitées et des molécules d'azote électriquement excitées dont la principale est $N_2(^3\Sigma_u^-)$. Le plasma ne contenait pratiquement pas d'ions ni d'électrons libres.

10 Dans le cas où le plasma est obtenu avec de l'azote faiblement dopé par de l'oxygène, il a été déterminé que la durée optimale de traitement est de 3 mn.

Dans le cas où le plasma est obtenu avec de l'azote dopé par du CF_4 ou du NF_3 à une proportion molaire inférieure
15 ou égale à 4%, la durée optimale de traitement est égale à 1 mn.

Après traitement, les boîtiers en polypropylène ont été revêtus de résine époxy. Les tests mécaniques et thermiques effectués ont révélé que l'adhérence de la résine époxy était excellente. De plus, celle-ci a un caractère
20 réversible.

Il a été déterminé que le rendement énergétique du procédé selon l'invention était supérieur à 1/500, ce qui montre qu'il est parfaitement adapté à une production industrielle.

25 De plus, contrairement aux procédés chimiques actuellement utilisés, le procédé selon l'invention est de mise en oeuvre très rapide et n'est pas polluant.

Le procédé selon l'invention est applicable à toute sorte des matières plastiques et en particulier les
30 suivantes: polypropylène, polyéthylène et polytéréphtalate d'éthylène. Ce procédé s'applique également au traitement d'objets en métal tel que l'aluminium, destinés à être recouverts par une couche en polymère ou en métal.

Pour rendre l'installation que l'on vient de
35 décrire mieux adaptée à une production industrielle en grande série, il suffit d'augmenter le volume de l'enceinte 11 de

traitement.

Ainsi, la figure 2 décrit une enceinte 16 ayant un volume égal à 200 l environ. Cette enceinte 16 comprend un tube central cylindrique 17 de diamètre égal à 300 mm qui est
5 fixé de façon amovible à deux cloches 18, 19.

La cloche 18 porte une tubulure 20 destinée à être raccordée à un tube à décharge tel que le tube 3 représenté sur la figure 1. Cette tubulure 20 comporte une dérivation reliée à une jauge (non représentée) pour mesurer la pression
10 et à une tubulure 21 raccordée à une vanne (non représentée) pour rétablir la pression atmosphérique à l'intérieur de l'enceinte 16. L'autre cloche 19 est reliée à deux tubulures flexibles 22, 23 reliées à la pompe à vide.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux
15 exemples que l'on vient de décrire et on peut apporter à ceux-ci de nombreuses modifications sans sortir du cadre de l'invention.

Ainsi, la pression régnant à l'intérieur de l'installation peut varier entre 1 et 100 torr (0,0013 à 0,13
20 bar).

L'installation peut comporter un coupleur différent de celui décrit.

On peut également introduire un gaz rare dans le plasma avant et après la formation de la décharge.

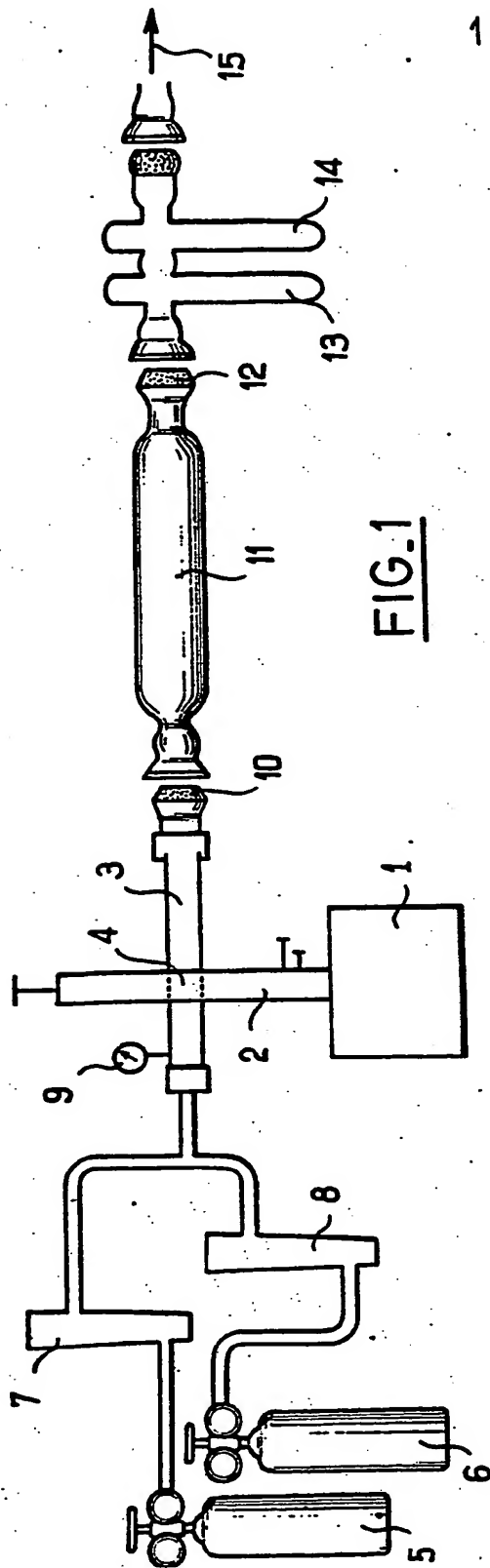
On peut également utiliser des microondes de
25 fréquence différente de celle décrite et en particulier égale à 433 MHz et 915 MHz qui sont légales en France et dans d'autres pays.

Les objets pouvant être traités au moyen du plasma
30 produit conformément à l'invention peuvent présenter n'importe quelle forme. Ainsi, l'invention peut s'appliquer au traitement d'objets creux. Il suffit que le plasma puisse pénétrer en leur intérieur par un petit trou. L'intérieur de tels objets ne pourrait évidemment pas être traité au moyen
35 des procédés classiques.

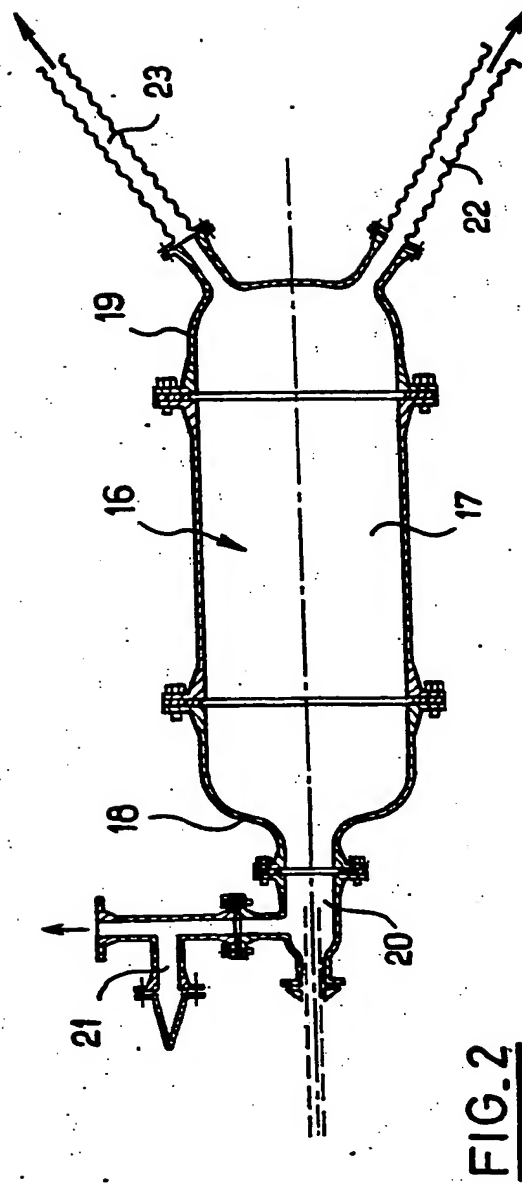
REVENDICATIONS

1. Procédé pour traiter la surface d'objets afin de rendre celle-ci adhérente vis-à-vis d'un revêtement, caractérisé en ce qu'on place lesdits objets dans une
5 enceinte (11, 16) dans laquelle on forme par décharge microonde un plasma d'azote contenant essentiellement des atomes d'azote et des molécules d'azote excitées et sensiblement dépourvu d'ions et d'électrons libres.
2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que pour former le plasma d'azote, on
10 introduit de l'azote dans un tube à décharge (3) qui traverse un coupleur (4) relié à un générateur (1) d'onde centimétrique ou décimétrique, l'enceinte (11, 16) de traitement proprement dite étant reliée au tube à décharge
15 (3) et située en aval de celui-ci relativement au sens de la circulation de l'azote, le volume de cette enceinte (11, 16) étant nettement plus grand que celui du tube à décharge (3) de façon que le gaz puisse se détendre dans ladite enceinte.
3. Procédé conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que l'azote utilisé est sensiblement pur.
20
4. Procédé conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que l'azote utilisé est dopé par une proportion inférieure ou égale à 4% en moles de CF_4 et/ou de NF_3 .
25
5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le plasma est formé sous une pression comprise entre 0,0013 et 0,13 bar.
6. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce
30 qu'elle comprend un tube à décharge (3) qui communique avec un coupleur (2) relié à un générateur (1) d'onde centimétrique ou décimétrique, ce tube (3) étant relié d'un côté à une source d'azote (5) et de l'autre côté à une
35 enceinte (11, 16) destinée à contenir le ou les objets à traiter, cette enceinte étant reliée à une pompe à vide (15).
7. Installation conforme à la revendication 6,

caractérisée en ce que le tube (3) est relié à une source d'azote (6) renfermant une faible proportion de CF_4 et/ou de NF_3 .



1 / 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.